

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-237331

(P2002-237331A)

(43) 公開日 平成14年8月23日 (2002.8.23)

(51) Int.Cl.	識別記号	F I	キーワード (参考)
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	B 5 H 0 2 9
	4/02	4/02	A 5 H 0 5 0
	4/58	4/58	C
	4/62	4/62	Z
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 7 頁)			

(21) 出願番号 特願2001-32229 (P2001-32229)

(22) 出願日 平成13年2月8日 (2001.2.8)

(71) 出願人 000003067

ティーディーケイ株式会社

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72) 発明者 佐野 篤史

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(72) 発明者 坂本 健

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(74) 代理人 100082865

弁理士 石井 陽一

最終頁に続く

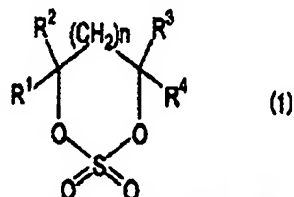
(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 充放電効率、低温特性、サイクル特性などに極めて優れた電池特性を備え、かつ高温保存時に発ガスの極めて少ないリチウム電池を提供する。

【解決手段】 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{O}_z$ (ただし、Mは1種以上の遷移金属元素を表し、 x は0.10≦1.10である) で表されるリチウム含有遷移金属酸化物を有する正極と、リチウムイオンを吸蔵/放出可能な負極と、リチウムイオン導電性物質とを有し、このリチウムイオン導電性物質中に下記式(1)で示される化合物を含有する構成のリチウム二次電池とした。

【化6】



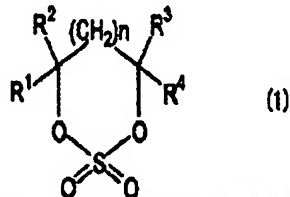
(上記式1において、 n は0または1の整数であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 はそれぞれ水素原子、または

炭素数1～5のアルキル基のいずれかを表す。)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 $Li_xM_xO_x$ (ただし、Mは1種以上の遷移金属元素を表し、xは0.10 ≤ x ≤ 1.10である) で表されるリチウム含有遷移金属酸化物を有する正極と、リチウムイオンを吸蔵/放出可能な負極と、リチウムイオン導電性物質とを有し、このリチウムイオン導電性物質中に下記式(1)で示される化合物を含有するリチウム二次電池。

【化1】



(上記式1において、nは0または1の整数であり、 R^1 , R^2 , R^3 および R^4 は、それぞれ水素原子、または炭素数1～5のアルキル基のいずれかを表す。)

【請求項2】 前記正極に含まれる遷移金属元素は、Co、Mn、Ni および V から選択される1種または2種以上である請求項1のリチウム二次電池。

【請求項3】 前記負極は、導電性活物質として人造黒鉛を含有する請求項1または2のリチウム二次電池。

【請求項4】 前記リチウムイオン導電性物質は、ゲル状ポリマーである請求項1～3のいずれかのリチウム二次電池。

【請求項5】 アルミラミネートフィルムの外装体内に封入されている請求項1～4のいずれかのリチウム二次電池。

【請求項6】 前記リチウムイオン導電性物質は非水電解液を含有し、この非水電解液が、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、トリフルオロプロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、メチルプロピルカーボネートよりなる群から選択される1種または2種以上であり、

この非水電解液が前記式(1)で表される化合物を0.05～50質量%含有する請求項1～5のいずれかのリチウム二次電池。

【請求項7】 前記非水電解液は、プロピレンカーボネートを50体積%以上含有する請求項6のリチウム二次電池。

【請求項8】 前記式(1)で表される化合物は、1,3,2-ジオキサチオラン2,2-ジオキサイド、1,3,2-ジオキサチアラン2,2-ジオキサイド、それらの誘導体よりなる群から選択される1種または2種以上である請求項1～7のいずれかのリチウム二次電池。

【請求項9】 少なくとも充電による化学反応で、正負電極表面に少なくとも炭素、酸素、硫黄元素を含有する皮膜が形成されている請求項1～8のいずれかのリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、非水電解液を有するリチウム二次電池電池に関し、より詳しくは電極表面の改質に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、様々な形の電池がエレクトロニクス、自動車、電力貯蔵などの分野で広く利用されている。このような電池の中でエネルギー密度の高いリチウムを活性物質としたリチウム電池がエレクトロニクス分野、例えば携帯電話、ノートブックパソコンなどの携帯機器用途において急速に普及している。

【0003】 リチウム電池は、リチウムを吸蔵放出する正極と負極、リチウム塩を溶解させた非水電解液や、リチウムイオン導電性ポリマーあるいはゲル状ポリマーなどで構成されている。

【0004】 リチウム電池には充放電効率、低温特性、サイクル特性などの特性、さらに、電池の外装体にアルミラミネートフィルムのような形状の自由度の高い部材を用いた場合、高温保存時にガスを発生せずに外装体が膨れないことが要求されている。

【0005】 このような問題を解決しうるリチウム電池を得るため、例えばエチレンサルファイトとその誘導体を含む電池として、例えば特公平7-3795号公報には、1,3-ジオキサチオラン-2-オンまたはその誘導体を有機電解質の溶媒の成分とした有機電解質電池が、特開平6-302336号公報には、エチレングリコールサルファイトを含有する非水電解液二次電池が、特開平8-96851号公報にはエチレンサルファイトと炭酸ジエステル化合物の混合溶媒を用いた非水電解二次電池が、特開平11-73990号には、エチレンサルファイトとプロピレンカーボネートを含有する混合溶媒を使用する非水電解液二次電池が提案されている。

【0006】 また、スルトンを含む電池として、例えば、特許第2597091号には、1,3-プロパンスルトンを電解液中に用いたリチウム二次電池が、特開2000-3724号公報や特開2000-3725号公報には、1,3-ブタンスルトンおよび/または1,4-ブタンスルトン、スルトン誘導体が含有されているリチウム二次電池が、特開2000-123868号公報には、-OS(=O)-結合を有するスルトン化合物またはその誘導体を含有する非水二次電池が提案されている。

【0007】 これらの物質を添加した電池は、確かに充放電効率、低温特性、サイクル特性などの特性が向上する効果が認められるのであるが、更に改善の余地がある。

る。また、外装体にアルミラミネートを用いた場合、金属製の缶を外装体に用いた場合は特に問題とはならなかった高温保存時の発ガスによって外装体が膨れるという新たな課題が発生している。

【0008】しかし、従来の二次電池ではこれら全てを同時に解決することは困難であった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、充放電効率、低温特性、サイクル特性などに極めて優れた電池特性を備え、かつ高温保存時に発ガスのないリチウム二次電池を提供することである。

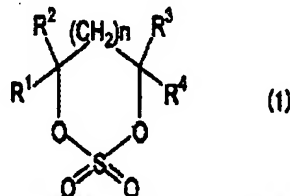
【0010】

【課題を解決するための手段】すなわち上記目的は、下記の本発明の構成により達成される。

(1) $Li_xM_yO_z$ (ただし、Mは1種以上の遷移金属元素を表し、xは0.10≦1.10である)で表されるリチウム含有遷移金属酸化物を有する正極と、リチウムイオンを吸蔵/放出可能な負極と、リチウムイオン導電性物質とを有し、このリチウムイオン導電性物質中に下記式(1)で示される化合物を含有するリチウム二次電池。

【0011】

【化2】



【0012】(上記式1において、nは0または1の整数であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、それぞれ水素原子、または炭素数1～5のアルキル基のいずれかを表す。)

(2) 前記正極に含まれる遷移金属元素は、Co、Mn、Ni および V から選択される1種または2種以上である上記(1)のリチウム二次電池。

(3) 前記負極は、導電性活物質として人造黒鉛を含有する上記(1)または(2)のリチウム二次電池。

(4) 前記リチウムイオン導電性物質は、ゲル状ポリマーである上記(1)～(3)のいずれかのリチウム二次電池。

(5) アルミラミネートフィルムの外装体内に封入されている上記(1)～(4)のいずれかのリチウム二次電池。

(6) 前記リチウムイオン導電性物質は非水電解液を含有し、この非水電解液が、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、トリフルオロプロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジ

メチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、メチルプロピルカーボネートよりなる群から選択される1種または2種以上であり、この非水電解液が前記式(1)で表される化合物を0.05～50質量%含有する上記

(1)～(5)のいずれかのリチウム二次電池。

(7) 前記非水電解液は、プロピレンカーボネートを50体積%以上含有する上記(6)のリチウム二次電池。

(8) 前記式(1)で表される化合物は、1,3,2-ジオキサチオラン2,2-ジオキサイド、1,3,2-ジオキサチアン-2,2-ジオキサイド、それらの誘導体よりなる群から選択される1種または2種以上である上記(1)～(7)のいずれかのリチウム二次電池。

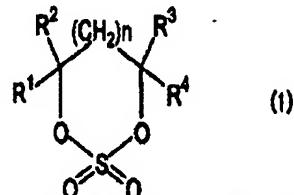
(9) 少なくとも充電による化学反応で、正負電極表面に少なくとも炭素、酸素、硫黄元素を含有する皮膜が形成されている上記(1)～(8)のいずれかのリチウム二次電池。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明のリチウム二次電池は、 $Li_xM_yO_z$ (ただし、Mは1種以上の遷移金属元素を表し、xは0.10≦1.10である)で表されるリチウム含有遷移金属酸化物を有する正極と、リチウムイオンを吸蔵/放出可能な負極と、リチウムイオン導電性物質とを有し、このリチウムイオン導電性物質中に下記式(1)で示される化合物を含有するものである。

【0014】

【化3】



【0015】(上記式1において、nは0または1の整数であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 はそれぞれ水素原子、または炭素数1～5のアルキル基のいずれかを表す。)

【0016】このような、式1に示す構造の化合物をリチウムイオン導電性物質中に含有し、少なくとも1回以上充電することにより、電極表面に少なくとも炭素、酸素、硫黄元素を含有する皮膜が形成される。そして、この特有の皮膜が電極による電解液の分解を抑制し、充放電効率、低温特性、サイクル特性などに極めて優れ、かつ高温保存時に発ガスのないリチウム二次電池が得られる。

【0017】上記式(1)で表される化合物について説明すると、式1において、nは0または1の整数であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 はそれぞれ水素原子、または炭素数1～5のアルキル基のいずれかを表す。

【0018】式1における $-(CH_2)_n-$ 基はあってもよいし、なくてもよいが、好ましくは $n=0$ である。

【0019】 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 はそれぞれ水素原子、または炭素数1~5、特にのアルキル基である。また、少なくとも R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 のうちの2個以上が水素原子であることが好ましい。また、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 の好ましいアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、イソプロピル基等が挙げられる。

【0020】 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は同一であっても、それぞれ異なってもよい。

【0021】式1で表される具体的な化合物としては、例えば1, 3, 2-ジオキサチオラン-2, 2-ジオキサイド、1, 3, 2-ジオキサチアソラン-2, 2-ジオキサイド、4-メチル-1, 3, 2-ジオキサチオラン-2, 2-ジオキサイド等が挙げられる。なかでも1, 3, 2-ジオキサチオラン-2, 2-ジオキサイドが好ましい。

【0022】式1で表される化合物の添加量は、非水電解液に対しては好ましくは0.05~50質量%、さらに好ましくは1~10質量%、特に3~7質量%である。また、正極や負極に混入させる場合、好ましくは負極材料に対し0.05~50質量%、さらに好ましくは1~10質量%である。

【0023】本発明において、式1で示される化合物は、電池内部に具備されて1回以上充電されることにより、負極表面に形成される皮膜に取り込まれる。電池作製時にこれらを電解液に溶解させても、正極あるいは負極材料に混入させてもよい。

【0024】通常、リチウム電池では、正極および/または負極表面において初回の充放電により、リチウムイオン導電物質の構成物質である非水溶媒との化学反応が生じ、酸素、炭素を含む皮膜が形成される。これは、金属リチウムやリチウム合金と炭素系負極でも同様のものといわれている。式1で示される化合物は、初回の充電により正極および/または負極表面において、この化学反応と共に硫黄、酸素、炭素を含む皮膜を形成する。この皮膜は式1の化合物を具備しない従来のリチウム電池の皮膜に比べて、リチウムイオンの透過性が良好で、正極・負極による電解液分解反応を防止する作用があると考えられる。

【0025】このように、充放電効率、低温特性、サイクル特性、長期安定性などに極めて優れた電池特性を備え、かつ高温保存時に発ガスのないリチウム電池を提供できる。

【0026】リチウム二次電池の構造は特に限定されないが、通常、正極、負極及びセパレータから構成され、積層型電池や円筒型電池等に適用される。このような正極、セパレータ、負極をこの順に積層し、圧着して電極群とする。

【0027】電極は、好ましくは電極活物質と結着剤、必要により導電助剤との組成物を用いる。

【0028】本発明において、リチウムイオンを吸蔵放出可能な正極活物質は、 $Li_xM_xO_2$ (ただし、Mは1種以上の遷移金属元素を表し、 x は0.10~1.10である) で表されるリチウム含有遷移金属酸化物である。このような正極活物質は、リチウムイオンがその層間にインターカレート、デインターカレート可能である。具体的には、遷移金属元素は、Co、Mn、NiおよびVから選択される1種または2種以上であり、特に $LiCoO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 、 $LiNiO_2$ 、 LiV_2O_4 などが挙げられ、コバルト酸リチウム($LiCoO_2$)が最も好ましい。これらの酸化物の粉末の平均粒子径は好ましくは1~40 μm 程度である。

【0029】本発明においてリチウムイオンを吸蔵放出可能な負極活物質としては、炭素材料、金属リチウム、リチウム合金あるいは酸化物などが挙げられる。

【0030】炭素材料では、例えば天然黒鉛、メソフェーズカーボンマイクロビーズ(MCMB)、メソフェーズカーボンファイバー(MCF)、コークス類、ガラス状炭素、有機高分子化合物焼成体などが挙げられる。また、リチウム合金では $Li-Al$ 、 $Li-Si$ 、 $Li-Sn$ 等が挙げられる。リチウム酸化物としては、 Nb_2O_5 、 SnO 等が挙げられる。これらは通常粉末として用いられる。

【0031】これらのなかでも特に、格子面(002)面間の面間隔が0.335~0.380nmの人造黒鉛が好ましい。なお、(002)面間の面間隔はX線回折により算出することができる。天然黒鉛は、不純物を含むので、式(1)で示される化合物が初回の充電時に皮膜を形成する際、その皮膜の質を低下させることがある。人造黒鉛を用いることにより、不純物の影響を回避できるので、イオン透過性の良好な皮膜を形成することができる。

【0032】これらを粉末で用いる場合、その平均粒子径は1~30 μm 、特に5~25 μm であることが好ましい。平均粒子径が小さすぎると、充放電サイクル寿命が短くなり、また、容量のばらつき(個体差)が大きくなる傾向にある。平均粒子径が大きすぎると、容量のばらつきが著しく大きくなり、平均容量が小さくなってしまふ。平均粒子径が大きい場合に容量のばらつきが生じるのは、黒鉛等の負極活物質と集電体との接触や負極活物質同士の接触にばらつきが生じるためと考えられる。

【0033】電極には、必要により導電助剤が添加される。導電助剤としては、好ましくは黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、炭素繊維、ニッケル、アルミニウム、銅、銀等の金属が挙げられ、特に黒鉛、カーボンブラックが好ましい。

【0034】電極組成は正極では、重量比で活物質:導電助剤:結着剤=80~94:2~8:2~18の範囲

が好ましく、負極では、重量比で活物質：導電助剤：結着剤＝70～97：0～25：3～10の範囲が好ましい。

【0035】電極の製造は、まず、活物質と結着剤、必要に応じて導電助剤を、結着剤溶液に分散し、塗布液を調製する。

【0036】そして、この電極塗布液を集電体に塗布する。塗布する手段は特に限定されず、集電体の材質や形状などに応じて適宜決定すればよい。一般に、メタルマスク印刷法、静電塗装法、ディップコート法、スプレーコート法、ロールコート法、ドクターブレード法、グラビアコート法、スクリーン印刷法等が使用されている。その後、必要に応じて、平板プレス、カレンダーロール等により圧延処理を行う。

【0037】集電体は、電池の使用するデバイスの形状やケース内への集電体の配置方法などに応じて、適宜通常の集電体から選択すればよい。一般に、正極にはアルミニウム等が、負極には銅、ニッケル等が使用される。なお、集電体は、通常、金属箔、金属メッシュなどが使用される。金属箔よりも金属メッシュの方が電極との接触抵抗が小さくなるが、金属箔でも十分小さな接触抵抗が得られる。

【0038】そして、溶媒を蒸発させ、電極を作製する。塗布厚は、50～400 μm 程度とすることが好ましい。

【0039】本発明において、リチウムイオン導電性物質としては、リチウム塩を溶解させた非水電解液やリチウムイオン導電性ポリマー、あるいはゲル状ポリマーのいずれかを用いることができる。

【0040】リチウム塩を溶解させた非水電解液は、リチウムイオンを溶解可能で、イオン導電性を与える極性を有し、リチウムと化学反応をしない非プロトン性の溶媒が好ましく、リチウムイオンを含む支持塩を溶解するものである。具体的には、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、トリフルオロプロピレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、メチルプロピルカーボネートなどが挙げられる。これらのなかでも特にプロピレンカーボネートが好ましい。

【0041】2種以上の溶媒を混合して用いる場合、非水電解液中、プロピレンカーボネートを50体積%以上、特に80～99体積%含有することが好ましい。

【0042】リチウムイオンを含む支持塩としては、例えば LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiCF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_7\text{SO}_2)$ および $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)(\text{C}_6\text{F}_5\text{SO}_2)$ などの塩が挙げられる。

、 SO_2 ）および $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CO})_2$ などの塩またはこれらの混合物が挙げられる。

【0043】電解液中のリチウム塩の濃度は0.5～2モル/リットルが好ましく、より好ましくは0.8～1.5モル/リットルである。リチウム塩の濃度がこの範囲より高いと電解液の粘度が高くなり、ハイレートでの放電容量や低温での放電容量が低下し、低いとリチウムイオンの供給が間に合わなくなり、ハイレートでの放電容量や低温での放電容量が低下する。

【0044】リチウムイオン導電性ポリマーとしては、例えばポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリエーテル、ポリエステル、ポリアミン、ポリスルフィド等、あるいはその混合体や共重合体と上記支持塩で構成されたものが挙げられる。

【0045】ゲル状ポリマーとは、例えばポリアクリロニトリル、ポリエチレングリコール、ポリフッ化ビニレンなどに前記リチウム塩を溶解させた非水電解液を膨潤させたものが挙げられる。正極と負極の間の短絡を防止する必要がある場合、高分子の多孔膜、例えばポリオレフィン1軸あるいは2軸延伸膜、ポリオレフィン不織布などをセパレータやリチウムイオン導電性ポリマーの基材として用いても良い。

【0046】ゲル状ポリマーの膜厚は、5～100 μm 、さらには5～60 μm 、特に10～40 μm であることが好ましい。

【0047】そのほかのセパレータ構成材料として、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン類の一種又は二種以上（二種以上の場合、二層以上のフィルムの張り合わせ物などがある）、ポリエチレンテレフタレートのようなポリエステル類、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体のような熱可塑性フッ素樹脂類、セルロース類などがある。シートの形態はJIS-P8117に規定する方法で測定した透気度が5～2000秒/100cc程度、厚さが5～100 μm 程度の微多孔膜フィルム、織布、不織布などがある。

【0048】外装体は、例えばアルミニウム等の金属層の両面に、熱接着性樹脂層としてのポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン樹脂層や耐熱性のポリエステル樹脂層が積層されたラミネートフィルムから構成されている。外装体は、予め2枚のラミネートフィルムをそれらの3辺の端面の熱接着性樹脂層相互を熱接着して第1のシール部を形成し、1辺が開いた袋状に形成される。あるいは、一枚のラミネートフィルムを折り返して両辺の端面を熱接着してシール部を形成して袋状としてもよい。

【0049】ラミネートフィルムとしては、ラミネートフィルムを構成する金属箔と導出端子間の絶縁を確保するため、例えば内装側から熱接着性樹脂層/ポリエステル樹脂層/金属箔/ポリエステル樹脂層の積層構造を有するラミネートフィルムを用いることが好ましい。この

ようなラミネートフィルムを用いることにより、熱接着時に高融点のポリエステル樹脂層が溶けずに残るため、導出端子と外装袋の金属箔との離間距離を確保し、絶縁を確保することができる。そのため、ラミネートフィルムのポリエステル樹脂層の厚さは、5～100 μm 程度とすることが好ましい。

【0050】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は下記実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能である。

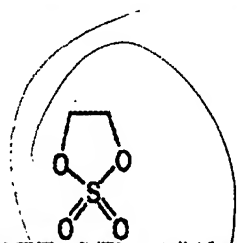
【0051】<実施例1>正極活物質として、 LiCoO_2 (90重量部)と、導電助剤としてカーボンブラック (6重量部)及び結着剤としてPVDF (4重量部)を混合して正極合剤とし、N-メチル-2-ピロリドンを溶剤として分散させ、スラリー状にした。集電体であるAl箔上に得られたスラリーを塗布して乾燥し、正極とした。

【0052】負極活物質として人造黒鉛粉末 (90重量部)と、結着剤としてPVDF (10重量部)とをN-メチル-2-ピロリドンで分散させ、スラリー状にした。このスラリーを負極集電体であるCu箔上に塗布して乾燥し、負極とした。

【0053】電解液にはプロピレンカーボネートを溶媒とし、 LiPF_6 を1 mol dm^{-3} の割合で溶質とし、下記構造の1, 3, 2-ジオキサチオラン-2, 2-ジオキサイド (5重量部)を溶解した非水電解液を調整した。

【0054】

【化4】



【0055】上記の正極、負極にフッ化ビニリデン単位を有するポリマーを含んだゲル状電解質を挟み、電解液を含浸し、積層することにより、セルを構成した。この積層体をアルミラミネートフィルムに入れた後、密閉して積層型リチウムポリマー電池を作製した。

【0056】<実施例2>電解液として、プロピレンカーボネート75容量%と、エチレンカーボネート25容量%を混合した混合溶媒に対し、1, 3, 2-ジオキサチオラン-2, 2-ジオキサイド (5重量部)を溶解した電解液を用いたこと以外は実施例1と同様にして実施例2の電池を作製した。

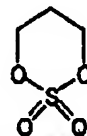
【0057】<実施例3>電解液として、プロピレンカーボネート60容量%と、エチレンカーボネート40容量%を混合した混合溶媒に対し、1, 3, 2-ジオキサチ

オラン-2, 2-ジオキサイド (5重量部)を溶解した電解液を用いたこと以外は実施例1と同様にして実施例3の電池を作製した。

【0058】<実施例4>電解液として、プロピレンカーボネートに下記構造の1, 3, 2-ジオキサチオラン-2, 2-ジオキサイド (5重量部)を溶解した電解液を用いたこと以外は実施例1と同様にして実施例4の電池を作製した。

【0059】

【化5】



【0060】<実施例5>電解液として、エチレンカーボネート70容量%と、ジエチルカーボネート30容量%を混合した混合溶媒に対し、1, 3, 2-ジオキサチオラン-2, 2-ジオキサイド (5重量部)を溶解した電解液を用いたこと以外は実施例1と同様にして実施例5の電池を作製した。

【0061】<比較例1>非水電解液の溶媒としてプロピレンカーボネートにエチレンサルファイド (5重量部)を混合したこと以外は実施例1と同様電池を作製した。

【0062】<比較例2>非水電解液の溶媒としてプロピレンカーボネートに1, 3-プロパンスルホン (5重量部)を混合したこと以外は実施例1と同様にして電池を作製した。

【0063】<比較例3>非水電解液の溶媒としてプロピレンカーボネートにピニレンカーボネート (5重量部)を混合したこと以外は実施例1と同様にして電池を作製した。

【0064】<比較例4>負極活物質として天然黒鉛を用いた以外は実施例1と同様にして電池を作製した。

【0065】<比較例5>非水電解液の溶媒としてエチレンカーボネート30容量%とジエチルカーボネート70容量%を混合した混合溶媒を用いたこと以外は実施例1と同様にして電池を作製した。

【0066】上記実施例1～3および比較例1～4の各電池を23℃において0.1Aの定電流で充電終止電圧4.2V、放電終止電圧3.0Vの充放電試験を行った。初回サイクルの充電容量と放電容量、低温での放電容量、90℃で保存したときの電池厚みの変化、および1Cサイクル特性試験の結果を下記表1に示す。

【0067】

【表1】

	初回充電容量 (mAh)	初回放電容量 (mAh)	初回充放電効率 (%)	-20℃の容量 (mAh)	90℃5h 保存後の 厚み増加 (mm)	500 サイクル後の 容量保持率 (%)
実施例 1	609	541	88.8 ○	20.6 ○	0.06 ○	82.4 ○
実施例 2	649	591	91.0 ○	26.3 ○	0.05 ○	84.5 ○
実施例 3	644	602	93.5 ○	26.8 ○	0.05 ○	84.3 ○
実施例 4	505	539	89.1 ○	19.4 ○	0.06 ○	80.7 ○
実施例 5	666	595	90.4 ○	25.3 ○	0.07 ○	88.3 ○
比較例 1	充電不能	0	0.0 ×	—	—	—
比較例 2	647	510	78.7 ×	8.3 △	0.10 △	80.8 ○
比較例 3	597	333	55.7 ×	0.1 ×	0.10 △	87.4 ×
比較例 4	631	515	81.6 △	10.2 △	0.06 ○	72.3 ×
比較例 6	661	583	88.2 ○	15.4 △	0.18 ×	83.7 ○

○：良好、△：劣る、×：問題あり

【0068】表1から、式(1)で示される化合物を有し、1回以上充電した実施例1～5のリチウム電池は、充放電効率、低温特性、サイクル特性および高温保存時の発ガスによる厚み増加の少なさを全てに優れている。それ以外の化合物を用いた比較例1～5のリチウム電池は、何れかの特性に問題がみられた。

【0069】このように本発明によれば、表1に示され

るように総合的な特性に優れたリチウム二次電池が得られる。

【0070】

【発明の効果】以上のように、本発明によれば、充放電効率、低温特性、サイクル特性などに極めて優れる電池特性を備え、かつ高温保存時に発ガスの極めて少ないリチウム二次電池を提供することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 長山 森
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケー株式会社内

Fターム(参考) 5H029 AJ04 AJ05 AK03 AL07 AM03
AM04 AM05 AM07 AM16 BJ04
DJ03 DJ08 EJ12 HJ01 HJ02
5H050 AA06 AA07 AA10 BA18 CA08
CA09 CB08 DA10 EA09 HA01
HA02

* NOTICES *

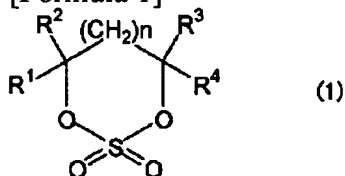
JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The lithium secondary battery containing the compound which has the positive electrode which has the lithium content transition-metals oxide expressed with Li_xMyO_z (however, M expresses one or more sorts of transition-metals elements, and x is $0.10 \leq 1.10$), the negative electrode which can emit [occlusion/] a lithium ion, and the lithium ion conductivity matter, and is shown by the following formula (1) in this lithium ion conductivity matter.

[Formula 1]

(In the above-mentioned formula 1, n is the integer of 0 or 1 and R1, R2, R3, and R4 express either a hydrogen atom or the alkyl group of carbon numbers 1-5, respectively.)

[Claim 2] The transition-metals element contained in said positive electrode is the lithium secondary battery of claim 1 which is one sort chosen from Co, Mn, nickel, and V, or two sorts or more.

[Claim 3] Said negative electrode is the lithium secondary battery of claims 1 or 2 which contain an artificial graphite as a conductive active material.

[Claim 4] Said lithium ion conductivity matter is one lithium secondary battery of claims 1-3 which are gel polymers.

[Claim 5] One lithium secondary battery of claims 1-4 enclosed with the sheathing inside of the body of an aluminum laminate film.

[Claim 6] Said lithium ion conductivity matter contains nonaqueous electrolyte. This nonaqueous electrolyte Ethylene carbonate, propylene carbonate, butylene carbonate, Trifluoro propylene carbonate, gamma-butyrolactone, 1, 2-dimethoxyethane, 1, 2-diethoxy ethane, a tetrahydrofuran, 2-methyl tetrahydrofuran, Dimethyl carbonate, diethyl carbonate, ethyl methyl carbonate, One lithium secondary battery of claims 1-5 which do 0.05-50 mass % content of the compound which is one sort chosen from the group which consists of dipropyl carbonate and methylpropyl carbonate, or two sorts or more, and by which this nonaqueous electrolyte is expressed with said formula (1).

[Claim 7] Said nonaqueous electrolyte is the lithium secondary battery of claim 6 which contains propylene carbonate more than 50 volume %.

[Claim 8] The compound expressed with said formula (1) is one lithium secondary battery of claims 1-7 which are one sort chosen from the group which consists of 1, 3, 2-dioxa thio run 2, 2-dioxide, 1 and 3, 2-dioxa CHIAN -2, 2-dioxide, and those derivatives, or two sorts or more.

[Claim 9] One lithium secondary battery of claims 1-8 with which the coat which contains carbon, oxygen, and a sulfur element at least is formed in the forward negative electrode front face by the chemical reaction by charge at least.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[0001]**

[Field of the Invention] This invention relates to reforming of an electrode surface in more detail about the lithium secondary battery cell which has nonaqueous electrolyte.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, the cell of various forms is widely used in fields, such as electronics, an automobile, and stationary energy storage. The lithium cell which used the lithium with a high energy density as the active material has spread quickly in pocket device applications, such as the electronics field, for example, a cellular phone, and a notebook personal computer, in such a cell.

[0003] The lithium cell consists of nonaqueous electrolyte in which the positive electrode which carries out occlusion emission of the lithium, a negative electrode, and lithium salt were dissolved, a lithium ion conductive polymer or a gel polymer, etc.

[0004] Further, properties, such as charge-and-discharge effectiveness, a low-temperature property, and a cycle property, and when a member with the high degree of freedom of a configuration like an aluminum laminate film is used for the sheathing object of a cell, it is required for the lithium cell that a sheathing object should not blister without generating gas at the time of elevated-temperature preservation.

[0005] In order to obtain the lithium cell which can solve such a problem, as a cell containing an ethylene ape fight and its derivative To JP,7-3795,B, for example, the organic electrolyte cell which used 1 and 3-dioxa thio run-2-ON or its derivative as one component of the solvent of an organic electrolyte In JP,6-302336,A, the nonaqueous electrolyte rechargeable battery containing an ethylene glycol ape fight The nonaqueous electrolysis rechargeable battery which used the mixed solvent of ethylene SARUFAITO and a carbonic acid diester compound for JP,8-96851,A to JP,11-73990,A The nonaqueous electrolyte rechargeable battery which uses the mixed solvent containing an ethylene ape fight and propylene carbonate is proposed.

[0006] Moreover, the nonaqueous rechargeable battery with which the lithium secondary battery which used 1 and 3-propane sultone into the electrolytic solution contains the sultone compound with which the lithium secondary battery which 1 and 3-butane sultone and/or 1, 4-butane sultone, and the sultone derivative contain has -OS(=O)₂-association in JP,2000-123868,A, or its derivative in JP,2000-3724,A or JP,2000-3725,A is proposed by patent No. 2597091 as a cell containing a sultone.

[0007] The cell which added these matter has the room of an improvement further, although the effectiveness that surely properties, such as charge-and-discharge effectiveness, a low-temperature property, and a cycle property, improve is accepted. Moreover, when an aluminum lamination is used for a sheathing object, and a metal can is used for a sheathing object, the new technical problem that a sheathing object blisters by the ** gas at the time of the elevated-temperature preservation used as especially a problem has occurred.

[0008] However, it was difficult to solve these [all] to coincidence in the conventional rechargeable battery.

[0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention is offering the lithium secondary battery which is equipped with the cell property which was extremely excellent in charge-and-discharge effectiveness, low-temperature ****, a cycle property, etc., and does not have ** gas at the time of elevated-temperature preservation.

[0010]

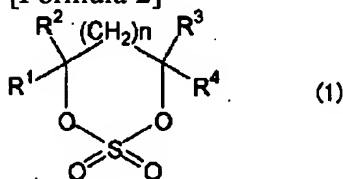
[Means for Solving the Problem] That is, the above-mentioned purpose is attained by the configuration of following this invention.

(1) The lithium secondary battery containing the compound which has the positive electrode which has the lithium

content transition-metals oxide expressed with $\text{Li}_x\text{M}_y\text{O}_z$ (however, M expresses one or more sorts of transition-metals elements, and x is $0.10 \leq 1.10$), the negative electrode which can emit [occlusion/] a lithium ion, and the lithium ion conductivity matter, and is shown by the following formula (1) in this lithium ion conductivity matter.

[0011]

[Formula 2]



[0012] (In the above-mentioned formula 1, n is the integer of 0 or 1 and R1, R2, R3, and R4 express either a hydrogen atom or the alkyl group of carbon numbers 1-5, respectively.)

(2) The transition-metals element contained in said positive electrode is the lithium secondary battery of the above (1) which is one sort chosen from Co, Mn, nickel, and V, or two sorts or more.

(3) Said negative electrode is the above (1) or the lithium secondary battery of (2) which contains an artificial graphite as a conductive active material.

(4) Said lithium ion conductivity matter is one lithium secondary battery of above-mentioned (1) - (3) which is a gel polymer.

(5) One lithium secondary battery of above-mentioned (1) - (4) enclosed with the sheathing inside of the body of an aluminum laminate film.

Said lithium ion conductivity matter contains nonaqueous electrolyte. (6) This nonaqueous electrolyte Ethylene carbonate, propylene carbonate, butylene carbonate, Trifluoro propylene carbonate, gamma-butyrolactone, 1, 2-dimethoxyethane, 1, 2-diethoxy ethane, a tetrahydrofuran, 2-methyl tetrahydrofuran, Dimethyl carbonate, diethyl carbonate, ethyl methyl carbonate, One lithium secondary battery of above-mentioned (1) - (5) which is one sort chosen from the group which consists of dipropyl carbonate and methylpropyl carbonate, or two sorts or more, and does 0.05-50 mass % content of the compound by which this nonaqueous electrolyte is expressed with said formula (1).

(7) Said nonaqueous electrolyte is the lithium secondary battery of the above (6) which contains propylene carbonate more than 50 volume %.

(8) The compound expressed with said formula (1) is one lithium secondary battery of above-mentioned (1) - (7) which is one sort chosen from the group which consists of 1, 3, 2-dioxathiane 2, 2-dioxide, 1 and 3, 2-dioxathiane -2, 2-dioxide, and those derivatives, or two sorts or more.

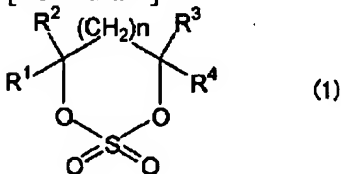
(9) One lithium secondary battery of above-mentioned (1) - (8) with which the coat which contains carbon, oxygen, and a sulfur element at least is formed in the forward negative electrode front face by the chemical reaction by charge at least.

[0013]

[Embodiment of the Invention] The lithium secondary battery of this invention has the positive electrode which has the lithium content transition-metals oxide expressed with $\text{Li}_x\text{M}_y\text{O}_z$ (however, M expresses one or more sorts of transition-metals elements, and x is $0.10 \leq 1.10$), the negative electrode which can emit [occlusion/] a lithium ion, and the lithium ion conductivity matter, and contains the compound shown by the following formula (1) in this lithium ion conductivity matter.

[0014]

[Formula 3]



[0015] (In the above-mentioned formula 1, n is the integer of 0 or 1 and R1, R2, R3, and R4 express either a hydrogen atom or the alkyl group of carbon numbers 1-5, respectively.)

[0016] The compound of such structure shown in a formula 1 is contained in the lithium ion conductivity matter, and the coat which contains carbon, oxygen, and a sulfur element at least is formed in an electrode surface by charging once [at least] or more. And the lithium secondary battery which this characteristic coat controls disassembly of the

electrolytic solution by the electrode, and is extremely excellent in charge-and-discharge effectiveness, low-temperature ****, a cycle property, etc., and does not have ** gas at the time of elevated-temperature preservation is obtained.

[0017] When the compound expressed with the above-mentioned formula (1) is explained, in a formula 1, n is the integer of 0 or 1, and it is R1, R2, and R3. And R4 Either a hydrogen atom or the alkyl group of carbon numbers 1-5 is expressed, respectively.

[0018] It can set at a ceremony 1. $-(CH_2)_n$ Although there may be a radical and you may not be, it is $n=0$ preferably.

[0019] R1, R2, and R3 And R4 They are a hydrogen atom or carbon numbers 1-5, and the alkyl group of ****, respectively. Moreover, it is R1, R2, and R3 at least. And R4 It is desirable that two or more pieces are hydrogen atoms. Moreover, R1, R2, and R3 And R4 As a desirable alkyl group, a methyl group, an ethyl group, an isopropyl group, etc. are mentioned, for example.

[0020] R1, R2, and R3 And R4 Even if the same, you may differ, respectively.

[0021] As a concrete compound expressed with a formula 1, they are 1, 3, 2-dioxathiane -2, 2-dioxide, 1 and 3, 2-dioxathiane -2, 2-dioxide, and 4-methyl, for example. - 1, 3, 2-dioxathiane -2, 2-dioxide, etc. are mentioned. 1, 3, 2-dioxathiane -2, and 2-dioxide are desirable especially.

[0022] The additions of the compound expressed with a formula 1 are one to 10 mass %, especially three to 7 mass % preferably [it is desirable and] to 0.05 to 50 mass %, and a part to nonaqueous electrolyte. Moreover, when making it mix in a positive electrode or a negative electrode, it is one to 10 mass % preferably to 0.05 to 50 mass %, and a part to a negative-electrode ingredient.

[0023] In this invention, the compound shown by the formula 1 is incorporated by providing inside a cell and charging once or more by the coat formed in a negative-electrode front face. Even if it dissolves these in the electrolytic solution at the time of cell production, you may make it mix in a positive electrode or a negative-electrode ingredient.

[0024] Usually, in a lithium cell, the coat which a chemical reaction with the non-aqueous solvent which is the constituent of lithium ion conductive material arises, and contains oxygen and carbon by first-time charge and discharge in a positive electrode and/or a negative-electrode front face is formed. This is called same thing also with the metal lithium, the lithium alloy, and the carbon system negative electrode. The compound shown by the formula 1 forms the coat which contains sulfur, oxygen, and carbon with this chemical reaction in a positive electrode and/or a negative-electrode front face by first-time charge. This coat has the good permeability of a lithium ion compared with the coat of the conventional lithium cell which does not possess the compound of a formula 1, and it is thought that there is an operation to which the electrolytic-solution decomposition reaction by the positive electrode and the negative electrode is prevented.

[0025] Thus, the lithium cell which is equipped with the cell property of excelling in charge-and-discharge effectiveness, a low-temperature property, a cycle property, long term stability, etc. extremely, and does not have ** gas at the time of elevated-temperature preservation can be offered.

[0026] Although especially the structure of a lithium secondary battery is not limited, it consists of a positive electrode, a negative electrode, and a separator, and is usually applied to a laminating mold cell, a cylindrical cell, etc. The laminating of such a positive electrode, a separator, and the negative electrode is carried out to this order, they are stuck to it by pressure, and it considers as an electrode group.

[0027] A constituent with an electric conduction assistant is preferably used for an electrode according to an electrode active material, a binder, and the need.

[0028] In this invention, the positive active material which can occlusion emit a lithium ion is a lithium content transition-metals oxide expressed with $Li_xM_yO_z$ (however, M expresses one or more sorts of transition-metals elements, and x is $0.10 \leq x \leq 1.10$). Between the layer, it can intercalate and a lithium ion can deintercalate such positive active material. It is one sort chosen from Co, Mn, nickel, and V, or two sorts or more, and $LiCoO_2$, $LiMn_2O_4$, $LiNiO_2$, LiV_2O_4 , etc. are mentioned especially, and, specifically, a transition-metals element has the most desirable cobalt acid lithium ($LiCoO_2$). The mean particle diameter of the powder of these oxides is 1-40 micrometers preferably. It is extent.

[0029] In this invention, a carbon material, a metal lithium, a lithium alloy, or an oxide is mentioned as a negative-electrode active material which can occlusion emit a lithium ion.

[0030] In a carbon material, a natural graphite, a mesophase carbon micro bead (MCMB), a mesophase carbon fiber (MCF), corks, glassy carbon, an organic high-molecular-compound baking object, etc. are mentioned, for example. Moreover, Li-aluminum, LiSi, LiSn, etc. are mentioned with a lithium alloy. Nb_2O_5 , SnO, etc. are mentioned as a lithium oxide. These are usually used as powder.

[0031] The artificial graphite whose lattice plane (002) face-to-face spacing is 0.335-0.380nm is especially desirable

also in these. In addition, a face-to-face (002) spacing is computable with an X diffraction. Since a natural graphite contains an impurity, in case the compound shown by the formula (1) forms a coat at the time of first-time charge, the quality of the coat may be reduced. Since the effect of an impurity is avoidable by using an artificial graphite, the good coat of ionic permeability can be formed.

[0032] the case where these are used with powder -- the mean particle diameter -- 1-30 micrometers especially -- 5-25 micrometers it is -- things are desirable. When mean particle diameter is too small, it is in the inclination for a charge-and-discharge cycle life to become short, and for dispersion in capacity (individual difference) to become large. If mean particle diameter is too large, dispersion in capacity will become remarkably large and average capacity will become small. It is thought of for dispersion to arise in contact to negative-electrode active materials, such as a graphite, and a charge collector, or contact of negative-electrode active materials that dispersion in capacity arises when mean particle diameter is large.

[0033] An electric conduction assistant is added as occasion demands by the electrode. As an electric conduction assistant, metals, such as a graphite, carbon black, acetylene black, a carbon fiber, nickel, aluminum, copper, and silver, are mentioned preferably, and especially a graphite and carbon black are desirable.

[0034] An electrode presentation has the desirable range of active material:electric conduction assistant:binder = 80-94:2-8:2-18 at a weight ratio, and is [in a positive electrode] desirable in a negative electrode at a weight ratio. [of the range of active material:electric conduction assistant:binder = 70-97:0-25:3-10]

[0035] First, manufacture of an electrode distributes an electric conduction assistant in a binder solution an active material, a binder, and if needed, and prepares coating liquid.

[0036] And this electrode coating liquid is applied to a charge collector. What is necessary is not to limit especially a means to apply but just to determine it suitably according to the quality of the material, a configuration, etc. of a charge collector. Generally, metal mask print processes, electrostatic spray painting, a dip coating method, a spray coating method, the roll coat method, a doctor blade method, the gravure coat method, screen printing, etc. are used. Then, a monotonous press, a calendering roll, etc. perform rolling processing if needed.

[0037] What is necessary is just to choose a charge collector from the usual charge collector suitably according to the configuration of the device which a cell uses, the configuration method of the charge collector into a case, etc. Generally, aluminum etc. is used for a positive electrode and copper, nickel, etc. are used for a negative electrode. In addition, as for a charge collector, a metallic foil, a metal mesh, etc. are usually used. Although contact resistance with an electrode becomes small rather than a metallic foil in the metal mesh, contact resistance also with a sufficiently small metallic foil is obtained.

[0038] And a solvent is evaporated and an electrode is produced. Coating thickness is 50-400 micrometers. Considering as extent is desirable.

[0039] In this invention, either the nonaqueous electrolyte made to **** lithium salt, a lithium ion conductive polymer or a gel polymer can be used as lithium ion conductivity matter.

[0040] The nonaqueous electrolyte in which lithium salt was dissolved can dissolve a lithium ion, has the polarity which gives ion conductivity, and its aprotic solvent which does not consider a chemical reaction as a lithium is desirable, and it dissolves the supporting electrolyte containing a lithium ion. concrete -- ethylene carbonate, propylene carbonate, butylene carbonate, trifluoro propylene carbonate, gamma-butyrolactone, 1, 2-dimethoxyethane, 1, 2-diethoxy ethane, a tetrahydrofuran, 2-methyl tetrahydrofuran, dimethyl carbonate, diethyl carbonate, ethyl methyl carbonate, dipropyl carbonate, and methylpropyl -- carbonate -- ** -- *****. Propylene carbonate is desirable also especially in these.

[0041] When mixing and using two or more sorts of solvents, it is desirable among nonaqueous electrolyte to do 80-99 volume % content of propylene carbonate especially more than 50 volume %.

[0042] As a supporting electrolyte containing a lithium ion, for example LiClO₄ and LiPF₆, LiBF₄, LiAsF₆, LiCF₃SO₃, and LiCF₃CF₂SO₃, LiC (CF₃SO₂)₃, LiN (CF₃SO₂)₂, LiN (CF₃CF₂SO₂)₂, and LiN (CF₃SO₂) (C₄F₉SO₂) and LiN (CF₃CF₂CO)₂ etc. -- salts or such mixture are mentioned.

[0043] The concentration of the lithium salt in the electrolytic solution has desirable l. in 0.5-2 mols /, and is 0.8-1.5 mols/l. more preferably. If the concentration of lithium salt is higher than this range, the viscosity of the electrolytic solution will become high, if the discharge capacity in a high rate and the discharge capacity in low temperature carry out under ** and are low, supply of a lithium ion will stop meeting the deadline, and the discharge capacity in a high rate and the discharge capacity in low temperature will fall.

[0044] As a lithium ion conductive polymer, what consisted of the mixtures or copolymers, such as polyethylene oxide, polypropylene oxide, a polyether, polyester, polyamine, and a polysulfide, and an above-mentioned supporting electrolyte is mentioned, for example.

[0045] With a gel polymer, the thing which made the nonaqueous electrolyte which dissolved said lithium salt in a polyacrylonitrile, a polyethylene glycol, polyvinylidene fluoride, etc. swell is mentioned. As long as it is necessary to prevent the short circuit between a positive electrode and a negative electrode, the porous film of a macromolecule, for example, polyolefine 1 shaft, the biaxial extension film, a polyolefine nonwoven fabric, etc. may be used as a separator or a base material of a lithium ion conductive polymer.

[0046] the thickness of a gel polymer -- 5-100 micrometers Further 5-60 micrometers especially -- 10-40 micrometers it is -- things are desirable.

[0047] As other separator components, there are a kind of polyolefines, such as polyethylene and polypropylene, or two sorts or more (in the case of two or more sorts, there is a lamination object of the film more than a bilayer etc.), polyester like a polyethylene tele FUTA rate, thermoplastic fluororesins like an ethylene-tetrafluoroethylene copolymer, and celluloses. For the permeability measured by the approach of specifying to JIS-P8117, 5 - 2000 seconds / about 100 cc, and thickness are [the gestalt of a sheet] 5-100 micrometers. There are a fine porosity film which is extent, textile fabrics, a nonwoven fabric, etc.

[0048] The sheathing object is constituted from a laminate film with which the laminating of polyolefin resin layers and heat-resistant polyester resin layers, such as polypropylene as a heat adhesive property resin layer and polyethylene, was carried out by both sides of metal layers, such as aluminum. A sheathing object carries out heat adhesion of both the heat adhesive property resin layers of those end faces of three sides for the laminate film of two sheets beforehand, forms the 1st seal section, and is formed in saccate [in which one side carried out opening]. Or the laminate film of one sheet is turned up, heat adhesion of the end face of both sides is carried out, the seal section is formed, and it is good also as saccate.

[0049] In order to secure the insulation between the metallic foil which constitutes a laminate film, and a derivation terminal as a laminate film, it is desirable to use the laminate film which has the laminated structure of a heat adhesive property resin layer / polyester resin layer / metallic foil / polyester resin layer from an interior side. Since it remains by using such a laminate film at the time of heat adhesion, without a high-melting polyester resin layer melting, the clearance of a derivation terminal and the metallic foil of a sheathing bag can be secured, and an insulation can be secured. Therefore, the thickness of the polyester resin layer of a laminate film is 5-100 micrometers. Considering as extent is desirable.

[0050]

[Example] It is possible to change this invention suitably in the range which is not limited to the following example at all and does not change the summary, and to carry out hereafter, although this invention is further explained to a detail based on an example.

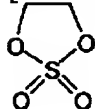
[0051] as <example 1> positive active material -- as LiCoO₂ (90 weight sections) and an electric conduction assistant - as carbon black (6 weight sections) and a binder -- PVDF (4 weight sections) -- mixing -- a positive electrode -- it considered as the mixture, and the N-methyl-2-pyrrolidone was distributed as a solvent, and it was made the shape of a slurry. The slurry obtained on aluminum foil which is a charge collector was applied and ****(ed), and it considered as the positive electrode.

[0052] As a negative-electrode active material, PVDF (10 weight sections) was distributed by the N-methyl-2-pyrrolidone as artificial-graphite powder (90 weight sections) and a binder, and it was made the shape of a slurry. This slurry was applied on Cu foil which is a negative-electrode charge collector, and it dried, and considered as the negative electrode.

[0053] Propylene carbonate is used as a solvent at the electrolytic solution, and it is LiPF₆. 1 mol dm⁻³ It considered as the solute at a rate and the nonaqueous electrolyte which dissolved 1 of the following structure, 3, 2-dioxa thio run -2, and 2-dioxide (5 weight sections) was adjusted.

[0054]

[Formula 4]



[0055] The cel was constituted by inserting the gel electrolyte which contained in the above-mentioned positive electrode and the negative electrode the polymer which has a vinylidene fluoride unit, sinking in and carrying out the laminating of the electrolytic solution. After putting this layered product into an aluminum laminate film, it sealed and the laminating mold lithium-polymer battery was produced.

[0056] As the <example 2> electrolytic solution, the cell of an example 2 was produced like the example 1 to the mixed

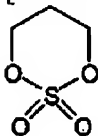
solvent which mixed propylene carbonate 75 capacity % and ethylene carbonate 25 capacity % except having used the electrolytic solution which dissolved 1, 3, 2-dioxathiane -2, and 2-dioxide (5 weight sections).

[0057] As the <example 3> electrolytic solution, the cell of an example 3 was produced like the example 1 to the mixed solvent which mixed propylene carbonate 60 capacity % and ethylene carbonate 40 capacity % except having used the electrolytic solution which dissolved 1, 3, 2-dioxathiane -2, and 2-dioxide (5 weight sections).

[0058] The cell of an example 4 was produced like the example 1 except having used the electrolytic solution which dissolved 1 of the following structure, 3, 2-dioxathiane -2, and 2-dioxide (5 weight sections) in propylene carbonate as the <example 4> electrolytic solution.

[0059]

[Formula 5]



[0060] As the <example 5> electrolytic solution, the cell of an example 5 was produced like the example 1 to the mixed solvent which mixed ethylene carbonate 70 capacity % and diethyl carbonate 30 capacity % except having used the electrolytic solution which dissolved 1, 3, 2-dioxathiane -2, and 2-dioxide (5 weight sections).

[0061] The cell was produced like the example 1 except having mixed ethylene sulfide (5 weight sections) to propylene carbonate as a solvent of <example 1 of comparison> nonaqueous electrolyte.

[0062] The cell was produced like the example 1 except having mixed 1 and 3-propanedithione (5 weight sections) to propylene carbonate as a solvent of <example 2 of comparison> nonaqueous electrolyte.

[0063] The cell was produced like the example 1 except having mixed vinylene carbonate (5 weight sections) to propylene carbonate as a solvent of <example 3 of comparison> nonaqueous electrolyte.

[0064] The cell was produced like the example 1 except having used the natural graphite as a <example 4 of comparison> negative-electrode active material.

[0065] The cell was produced like the example 1 except having used the mixed solvent which mixed ethylene carbonate 30 capacity % and diethyl carbonate 70 capacity % as a solvent of <example 5 of comparison> nonaqueous electrolyte.

[0066] In 23 degrees C, the charge and discharge test of charge termination electrical-potential-difference 4.2V and discharge-final-voltage 3.0V was performed for each cell of the above-mentioned examples 1-3 and the examples 1-4 of a comparison by the constant current of 0.1A. The result of change of the cell thickness when saving at the charge capacity of a first time cycle; discharge capacity, the discharge capacity in low temperature, and 90 degrees C and 1C cycle characteristic test is shown in the following table 1.

[0067]

[Table 1]

	初回充電容量 (mAh)	初回放電容量 (mAh)	初回充放電効率 (%)	-20℃の容量 (mAh)	90℃5h 保存後の 厚み増加 (mm)	500 サイクル後の 容量保持率 (%)
実施例 1	609	541	88.8 ○	20.6 ○	0.06 ○	82.4 ○
実施例 2	649	591	91.0 ○	26.3 ○	0.05 ○	84.5 ○
実施例 3	644	602	93.5 ○	26.8 ○	0.05 ○	84.3 ○
実施例 4	605	539	89.1 ○	19.4 ○	0.06 ○	80.7 ○
実施例 5	655	595	90.4 ○	25.3 ○	0.07 ○	88.3 ○
比較例 1	充電不能	0	0.0 ×	—	—	—
比較例 2	647	510	78.7 ×	8.3 △	0.10 △	80.8 ○
比較例 3	597	333	55.7 ×	0.1 ×	0.10 △	67.4 ×
比較例 4	631	515	81.6 △	10.2 △	0.06 ○	72.3 ×
比較例 5	861	583	88.2 ○	15.4 △	0.18 ×	83.7 ○

○：良好、△：劣る、×：問題あり

[0068] From Table 1, it has the compound shown by the formula (1), and the lithium cell of the examples 1-5 charged once or more is excellent in all the little of the increased thickness by charge-and-discharge effectiveness, the low-temperature property, the cycle property, and the ** gas at the time of elevated-temperature preservation. As for the lithium cell of the examples 1-5 of a comparison using the other compound, the problem was seen by which property.

[0069] Thus, according to this invention, the lithium secondary battery which was excellent in the synthetic property as shown in Table 1 is obtained.

[0070]

[Effect of the Invention] As mentioned above, according to this invention, it can have the cell property of excelling in charge-and-discharge effectiveness, a low-temperature property, a cycle property, etc. extremely, and very few lithium secondary batteries of ** gas can be offered at the time of elevated-temperature preservation.

[Translation done.]